

Оценка характеристик многоступенчатого каталитического нейтрализатора отработавших газов

Д.Н. Титов, Е.В. Титова

Восточно – Казахстанский государственный технический университет, г. Усть – Каменогорск,
т.(3272) 47-53-55, titov200708@mail.ru

Многоступенчатый каталитический нейтрализатор с блоками, полученными с применением СВС-технологий, прошел испытания на стенде с дизелем 6Ч 15/18, который использовался в качестве источника газов с заранее известными параметрами объема подаваемых на фильтр газов и твердых частиц. Стенд оборудовался согласно ГОСТ 17.2.2.01, ГОСТ 14846-81 и ОСТ 37.001.234-86.

Состав шихты для изготовления пористых проницаемых блоков нейтрализаторов представлен в таблице 1. Состав шихты был выбран опытным путем, исходя из условий обеспечения механической прочности, пористости и извилистости пор. Толщина стенок блоков составляла 12 мм, средний диаметр пор - 180 мкм. Все испытания проведены с каталитическими блоками, изготовленными в виде полых цилиндров длиной 120 мм, внешним диаметром 32 мм и пористостью по ГОСТ 25281-82 в пределах 51...55%.

В таблице 2 приведены данные экспериментальных исследований по изменению величин удельных оценочных показателей вредных выбросов в зависимости от степени коксования пор каталитических блоков продуктами сгорания по 13-режимному испытательному циклу в начале и в конце испытаний через 384 часа, где дробью показано превышение норм ЕВРО-4 до и после испытаний. Как видно из этих данных, при закоксовывании каталитических блоков продуктами неполного сгорания за 384 часа процесс дезактивации приводит к тому, что требования норм стандарта ЕВРО-4 становятся более недостижимыми. Так, по выбросам твердых частиц нормы превышаются в 4,5 раза. Происходит снижение эффективности очистки газов по всем нормируемым компонентам, и каталитический нейтрализатор становится лишь блоком, создающим дополнительное противодавление на выпуске, приводящее к увеличению удельного расхода топлива.

Таблица 1 - Состав шихты для изготовления пористых проницаемых блоков нейтрализаторов СВС-технологией

| Отдельные характеристики | Содержание, масс. |
|--|-------------------|
| Содержание компонентов | |
| Окалина легированной стали 18ХНВА, 18ХНМА и др. | 47,5 |
| Оксид хрома | 17,7 |
| Хром ПХ-1 по ТУ 882-76 | 6,8 |
| Никель ПНК-ОТ-1 по ГОСТ 9722-79 | 4,9 |
| Алюминий по ТУ 485-22-87 марки АСД-1 | 22,5 |
| Иридий | 0,2 |
| Родий | 0,1 |
| Снижение выбросов твердых частиц | 90 |
| Характеристики СВС-материалов каталитических блоков | |
| Средний приведенный диаметр пор в сечении, мкм | 180 |
| Механическая прочность при сжатии, МПа | 9,7 |
| Извилистость пор | 1,13 |
| Коррозионная стойкость относительная по изменению массы, | 13 |
| Пористость материала | 0,425 |

Определение коксования пор каталитических блоков с использованием микроскопа, цифровой видеокамеры, соединенной с ПЭВМ, при разрешающей способности 720x560 точек на мм показало, что за 384 часа происходило закоксовывание пор при работе на случайно выбранных режимах на 65...68 %.

Влияние дезактивации каталитических блоков за счет коксования на удельные оценочные показатели вредных выбросов дизеля 6Ч 15/18 по 13-режимному испытательному циклу приведено в таблице 2.

Таблица 2 - Влияние дезактивации каталитических блоков на удельные оценочные показатели вредных выбросов дизеля 6Ч 15/18

| Оценочные показатели вредных выбросов | Величины оценочных показателей, г/(кВт·ч) | | | | | | Кратность превышения норм ЕВРО-4 в начале / после 384 часов |
|--|---|-------------------------------------|-----------------|-------------|----------|------|---|
| | Допустимые уровни | | Уровни выбросов | | | | |
| | Требования ЕВРО-4 | Требования ОСТ 37.001. 234-81 | До КН | После КН | Через, ч | | |
| | | | | | 80 | 84 | |
| $q_{\text{очл.гч}}$ | 0.02 | K=35% | 0.35 | 0.07 | 0.08 | 0.09 | 3.5/4.5 |

Как видно из данных таблицы 2, требования показателей норм выбросов по ЕВРО-4 для данного

типа дизеля при применении нейтрализатора могут быть достигнуты лишь в случае применения дополнительных мероприятий, направленных на увеличение полноты сгорания и снижения температуры в цикле. В случае отсутствия регенерации каталитических блоков в течение 384 часов нейтрализатор выходит из строя.

Изменение качества очистки отработавших газов свидетельствует о том, что за счет воздействия кокса на устья пор и поверхности каталитических блоков происходит дезактивация катализаторов. В данном случае следует говорить о дезактивации за счет загрязнения пор коксом.

Проведенные испытания говорят о том, что дезактивацию каталитических блоков следует рассматривать как закономерный процесс. В то же время регенерацию каталитических блоков необходимо делать комплексной, автоматизировать ее, связав с параметрами противодавления впуску, температурой после нейтрализатора и избытком воздуха до и после нейтрализатора.

Средний диаметр пор при изготовлении каталитических блоков регулировался путем подбора состава шихты. Данные о составе шихты, эффективности очистки газов и характеристиках СВС-материалов приведены в таблице 3.

Таблица 3 - Данные о составе шихты, эффективности очистки газов и характеристиках СВС-материалов для каталитических блоков

| Отдельные характеристики | Содержание, в процентах по массе при средних диаметрах пор в блоках в мкм | | |
|---|---|------|------|
| | 260 | 180 | 150 |
| Содержание компонентов шихты | | | |
| Окалина легированной стали 18ХНВА, 18ХНМА | 47,5 | 47,5 | 47,5 |
| Оксид хрома | 18,0 | 17,7 | 17,8 |
| Хром ПХ-1 по ТУ 882-76 | 5,0 | 6,8 | 6,9 |
| Никель ПНК-ОТ-1 по ГОСТ 9722-79 | 4,9 | 4,9 | 12,4 |
| Алюминий по ТУ 485-22-87 марки АСД-1 | 24,5 | 22,5 | 15,0 |
| Иридий | 0,1 | 0,2 | 0,1 |
| Родий | 0,0 | 0,1 | 0,1 |
| Эффективность очистки газов без дезактивации блоков при полной мощности дизеля, $T_{ог} = 593K$, в | | | |
| Снижение выбросов твердых частиц | 90 | 90 | 90 |
| Характеристики СВС-материалов каталитических блоков | | | |
| Механическая прочность при сжатии, МПа | 8,4 | 9,7 | 12,2 |

При изготовлении каталитических блоков с различными диаметрами пор толщина стенок всегда была одинаковой $\delta_{ст} = 4$ мм.

Таким образом, была установлена связь между средним приведенным диаметром пор в каталитических блоках и качеством очистки газов. Как видно из данных таблицы 4 каталитические блоки с меньшими диаметрами пор подлежат более интенсивной дезактивации и уже после 120 часов работы без регенерации становятся неработоспособными.

Таблица 4 - Влияние дезактивации каталитических блоков с различными диаметрами пор на величины оценочных показателей вредных выбросов дизеля 6Ч 15/18

| Оценочные показатели вредных выбросов по 13-режимному испытательному циклу | Величины оценочных показателей, г/(кВт·ч) | | | | | | |
|--|---|------------------------------|-----------------|---------------------|---------------------------|---------|---------|
| | Допустимые уровни | | Уровни выбросов | | | | |
| | Требования ЕВРО-4 | Требования ОСТ 37.001.234-81 | Без КН в начале | СКН в начале 80 мкм | Через 120 час. δ_n | | |
| | | | | | 260 мкм | 180 мкм | 150 мкм |
| $Q_{оц, ГЧ}$ | 0,02 | K=35% | 0,35 | 0,06 | 0,37 | 0,34 | 0,30 |

Уменьшение диаметра пор в каталитических блоках с одной стороны приводит к повышению качества очистки газов от оксидов азота, оксида углерода, углеводородов и твердых частиц, с другой стороны - к повышению противодавления на выпуске по внешней скоростной характеристике соответственно диаметрам пор 260...180...150 мкм, на 0,2...0,4...0,6 кПа при $V_{ог} = 3,9$ м³/мин и на 0,3...0,8...1,1 кПа при $V_{ог} = 7,1$ м³/мин, что в свою очередь приводит к увеличению расхода топлива дизелем на 2...3%.

Наблюдения в течение 384 часов показали, что вследствие дезактивации оценочные выбросы наиболее интенсивно растут в первые 180 часов работы. Затем, когда нейтрализатор практически полностью дезактивирован, рост оценочных выбросов становится замедленным.

Вопрос о влиянии толщины стенок каталитических блоков на скорость дезактивации нейтрализаторов возникает ввиду того, что пористые проницаемые СВС-материалы имеют сложную структуру с извилистостью пор. Последняя связана с толщиной стенок, так как извилистость пор определяется как отношение длины поры к толщине стенки блока. При проведении исследования были соблюдены следующие

условия: материал по рецептуре шихты соответствовал указанному в таблице 1; средний приведенный диаметр пор для всех образцов составлял 180 мкм; режимы испытаний по внешним скоростным характеристикам дизеля 6Ч15/18/5Д6-92 при $V_{от} = 3,9-7,1 \text{ м}^3/\text{мин}$ были идентичными; испытания проводили с блоками в одинаковых корпусах нейтрализаторов.

Блоки нейтрализаторов были изготовлены с толщинами стенок $\delta_{ст} 10...12...14 \text{ мм}$ одинаковой длины. Испытания нейтрализаторов с различной толщиной стенок каталитических блоков по внешним скоростным характеристикам показали, что массовый выброс твердых частиц $M_{тч}$ с увеличением толщины стенки каталитического блока снижается. Видимо, это связано с лучшими условиями их улавливания в лабиринтах пористой структуры.

С увеличением толщины стенки сопротивление на выпуске возрастает на 0,9 кПа, что при сохранении расхода топлива приводит к падению мощности дизеля на 4...6% по внешней скоростной характеристике.

Наблюдения, проведенные за выбросами дизеля в течение 192 часов, показали, что дезактивация по темпам изменения выбросов твердых частиц и оксида углерода для блоков с толщиной стенки $\delta_{ст} = 10...12 \text{ мм}$ идет неоднозначно.

В процессе исследований была проведена оценка показателей вредных выбросов по 13-режимному испытательному циклу. Результаты этой оценки приведены в таблице 5.

Таблица 5 - Влияние дезактивации каталитических блоков со стенками различной толщины на количество твердых частиц дизеля 6Ч 15/18 по 13-режимному циклу ЕЭК ООН

| Оценочные показатели вредных выбросов | Величины оценочных показателей, г/(кВт·ч) | | | | | |
|---------------------------------------|---|------------------------------|-----------------|--|------|------|
| | Допустимые уровни | | Уровни выбросов | | | |
| | Требования ЕВРО-4 | Требования ОСТ 37.001.234-81 | Без КН | С нейтрализатором через 192 час. и толщиной блоков, мм | | |
| | | | | 10 | 12 | 14 |
| $Q_{оц,тч}$ | 0,02 | K=35% | 0,35 | 0,28 | 0,33 | 0,35 |

Таким образом, была установлена связь скорости дезактивации каталитических блоков из СВС-материала с толщиной их стенок.

Таблица 6 - Влияние дезактивации каталитических блоков одинаковой длины, различной толщины на средний диаметр пор, имеющих начальный диаметр 180 мкм

| Начальный средний диаметр пор, мкм | Средний диаметр пор после дезактивации, мкм при толщине стенок в мм | | |
|------------------------------------|---|-----------|-----------|
| | 10 | 12 | 14 |
| 180 | 117...120 | 122...124 | 126...128 |

В процессе дезактивации каталитические блоки закоксовываются по устьям пор и лабиринтным каналам последних. Наблюдения под микроскопом разломов каталитических блоков дали возможность оценить средние диаметры пор после дезактивации. Результаты приведены в таблице 6.

Испытания проводились на стенде с дизелем 6Ч 15/18. Размер пор по среднему диаметру составлял $\delta_{п} = 180 \text{ мкм}$, исходя из обеспечения скорости течения газов в порах $< 4 \text{ м/с}$. Закрытие пор имитировалось на 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 %. Количество каталитических блоков составляло 2 или 3.

Изменение сопротивления, создаваемого одним каталитическим блоком при закрытии пор на 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 % представлено в таблице 7 для различных чисел Рейнольдса и носит линейный характер.

Таблица 7 - Влияние сопротивления, создаваемого каталитическим блоком нейтрализатора, на степень закрытия пор и числа Па

| Степень закрытия пор каталитических блоков, % | Значения чисел Рейнольдса, $\cdot 10^6$ | | | | | |
|---|---|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 0,05 | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 |
| 10 | 145 | 225 | 320 | 460 | 580 | 690 |
| 20 | 150 | 230 | 350 | 500 | 620 | 730 |
| 30 | 155 | 240 | 380 | 520 | 675 | 780 |
| 40 | 158 | 250 | 400 | 550 | 700 | 805 |
| 50 | 160 | 260 | 410 | 575 | 728 | 830 |
| 60 | 164 | 270 | 430 | 590 | 752 | 870 |
| 70 | 168 | 280 | 450 | 610 | 803 | 907 |
| 80 | 172 | 293 | 475 | 640 | 845 | 950 |

Закрытие пор в каталитических блоках нейтрализаторов коксом и другими продуктами сгорания приводит к повышению значений оценочных выбросов вредных веществ. Анализ показывает, что закоксовывание пор на 75% приводит к тому, что оценочные выбросы превышают нормы ЕВРО-4 по твердым частицам в 7,5 раза.

Это еще раз говорит о том, что при эксплуатации каталитических нейтрализаторов необходимо проводить своевременную регенерацию каталитических блоков.